

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 82108882.0

⑱ Anmeldetag: 25.09.82

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 C 103/16, C 07 C 103/26,**  
**C 07 C 103/19, C 07 C 131/00,**  
**C 07 D 277/32, A 01 N 37/36,**  
**A 01 N 37/44, A 01 N 39/02,**  
**A 01 N 43/00**

③⑥ Priorität: 10.10.81 DE 3140275

⑦① Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

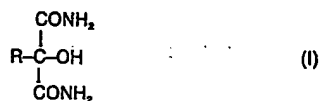
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 20.04.83  
Patentblatt 83/16

⑦② Erfinder: **Findelsen, Kurt, Dr., In der Follmühle 10, D-5068 Odenthal 2 (DE)**  
**Erfinder: Hammann, Ingeborg, Dr., Belfortstrasse 9, D-5000 Köln 1 (DE)**  
**Erfinder: Homeyer, Bernhard, Dr., Obere Strasse 28, D-5090 Leverkusen 3 (DE)**

④④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

⑤④ **Substituierte Hydroxy-malonsäurediamide, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.**

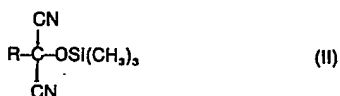
⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte Hydroxy-malonsäurediamide der Formel (I)



In welcher

R für Alkyl mit mindestens 2 C-Atomen sowie für substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht.

Man erhält sie, wenn man substituierte Trimethylsilyloxymalonsäuredinitrile der Formel (II)



mit anorganischen Säuren verseift.

Die erfindungsgemäßen Stoffe eignen sich zur Schädlingsbekämpfung.

**EP 0 076 957 A1**

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Rt/Kü-c

Lab

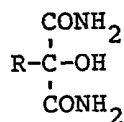
Substituierte Hydroxy-malonsäurediamide, Verfahren zu  
ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Schädlings-  
bekämpfungsmittel.

---

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte  
Hydroxy-malonsäurediamide, ein Verfahren zu Ihrer Her-  
stellung sowie ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungs-  
mittel.

- 5 Es ist bereits bekannt geworden, daß Carbamate wie 5,6-  
Dimethyl-2-dimethylamino-4-pyrimidinyl-dimethylcarbamate  
oder 1-Naphthyl-N-methylcarbamate insektizide Wirksamkeit  
besitzen (US-PS 3 493 574, 2 903 478). Ihre Wirkung ist  
jedoch vor allem bei niedrigen Aufwandkonzentrationen  
10 nicht immer voll befriedigend.

Es wurden die neuen substituierten Hydroxy-malonsäure-  
diamide der Formel (I) gefunden



(I)

in welcher

- R für Alkyl mit mindestens 2 C-Atomen, sowie für substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht.

Weiter wurde gefunden, daß man die substituierten Hydroxymalonsäurediamide der Formel I

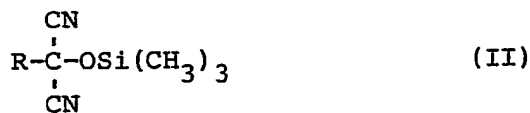


in welcher

- R für Alkyl mit mindestens 2 C-Atomen sowie für substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht,

erhält

- a) wenn man die substituierten Trimethylsilyloxymalonsäuredinitrile der Formel (II)

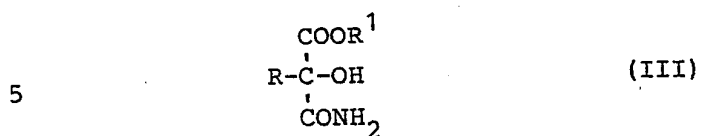


in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

mit anorganischen Säuren verseift, oder

b) Hydroxymalonsäureesteramide der Formel III



in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat und

R<sup>1</sup> für gegebenenfalls substituiertes Alkyl  
oder gegebenenfalls substituiertes Cyclo-  
alkyl steht

mit Ammoniak umgesetzt

oder

c) Hydroxymalonsäureester der Formel IV



in welcher

R bzw.  $R^1$  die oben angegebene Bedeutung haben und

$R^2$  die für  $R^1$  angegebene Bedeutung hat, wobei  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sein können

5 mit Ammoniak umgesetzt

oder

d) Hydroxy- bzw. Trimethylsilyloxymalonsäureamidnitrile der allgemeinen Formel V



10 in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat und

X für Wasserstoff oder  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  steht

mit anorganischen Säuren verseift

oder

15 e) Acyloxymalonsäurediamide der allgemeinen Formel



in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat

in Gegenwart von Basen verseift

oder

5 f) Acyloxymalonsäuredinitrile der allgemeinen Formel VII



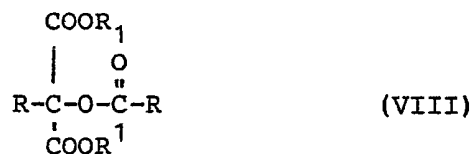
in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat

mit anorganischen Mineralsäuren verseift

10 oder

g) Acyloxymalonsäurediester der allgemeinen Formel VIII



in welcher

R und R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung haben

15 mit Ammoniak umgesetzt.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen substituierten Hydroxy-malonsäurediamide eine erheblich höhere insektizide Wirkung als die aus dem Stand der Technik bekannten Carbamate der gleichen Wirkungsrichtung. Die  
5 erfindungsgemäßen Stoffe eignen sich somit zur Schädlingsbekämpfung.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I,

in welcher

R für C<sub>2-4</sub>-Alkyl, C<sub>2-7</sub>-Alkenyl, C<sub>3-6</sub>-Cycloalkyl steht,  
10 für C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>2-7</sub>-Alkenyl, C<sub>3-6</sub>-Cycloalkyl steht,  
die gleich oder verschieden durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sind:

Halogen, insbesondere Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy insbesondere Methoxy oder Ethoxy, Carboxyl,  
15 Carbalkoxy insbesondere Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy, Thiophenyl wobei die Phenylringe durch Halogen oder Alkyl substituiert sein können;

R steht ferner für Phenyl das gegebenenfalls  
20 gleich oder verschieden durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert ist: Halogen, insbesondere Chlor, Brom, Fluor, Nitro, Amino, OH, CN, C<sub>1-4</sub>-Alkyl insbesondere Methyl, C<sub>1-4</sub>-Halogenalkyl insbesondere Trifluormethyl, Trichlormethyl, Pentafluorethyl, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, C<sub>1-4</sub>-Halogenalkoxy, insbe-  
25

- sondere Trifluormethoxy, Pentafluorethoxy, Methylen-  
dioxy, Ethylendioxy, Difluormethyendioxy, halogen-  
substituierte Ethylendioxy, C<sub>1-4</sub>-Alkylthio, C<sub>1-4</sub>-  
Halogenalkylthio insbesondere Trifluormethylthio,  
5 C<sub>2-8</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>2-8</sub>-Halogenalkoxyalkyl, C<sub>1-4</sub>-  
Alkylsulfonyl insbesondere Methylsulfonyl, C<sub>1-4</sub>-  
Halogenalkylsulfonyl, Carboxyl, Carbalkoxy insbe-  
sondere Methoxycarbonyl, sowie für den Rest C<sub>1-4</sub>-  
Alkoxy-N=CH-, insbesondere CH<sub>3</sub>-O-N=CH-, ferner für  
10 Phenyl, Phenyloxy, Thiophenyl die gegebenenfalls  
durch Halogen oder C<sub>1-4</sub>-Alkyl substituiert sein  
können, sowie für Carboxylalkoxy mit 2 - 4 C-  
Atomen, wie Carboxymethoxy,
- R steht ferner für Heteroaryl wie Pyridinyl, Pyri-  
15 midinyl, Triazinyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Oxa-  
diazolyl, Imidazolyl, Triazolyl, Furanyl, Thio-  
phenyl, die gegebenenfalls ein oder mehrfach  
gleich oder verschieden durch Halogen insbesondere  
Chlor, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl,  
20 C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy substi-  
tuiert sein können.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I

in welcher

- R für C<sub>2-4</sub>-Alkyl sowie für halogen- (insbesondere  
25 Fluor oder Chlor) Phenyl oder Phenoxy substitu-  
iertes C<sub>1-4</sub>-Alkyl oder C<sub>5-6</sub>-Cycloalkyl, für ge-



gegebenenfalls durch Carboxyl substituiertes C<sub>2-4</sub>-Alkenyl, ferner für Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, C<sub>1-4</sub>-Halogenalkoxy, 5 C<sub>1-4</sub>-Halogenalkyl, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O-N=CH-, oder Nitro substituiert ist, steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I,

in welcher

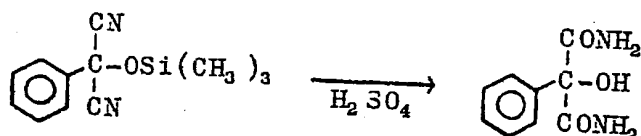
R für Phenyl steht, das gegebenenfalls ein- oder 10 mehrfach durch Chlor oder Fluor substituiert ist.

Als neue Wirkstoffe seien im einzelnen genannt:

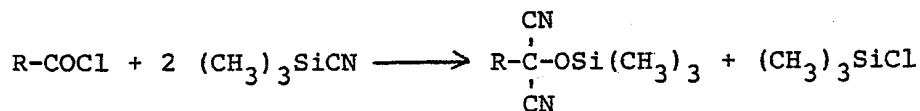
Phenyl-hydroxy-malonsäurediamid, o-, m-, p-Chlorophenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2,3-Dichlorphenylhydroxymalonsäurediamid, 3,4-Dichlorphenyl-hydroxymalonsäure- 15 diamid, 3,5-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2,4-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2,5-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2,6-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, o-, m-, p-Nitrophenyl-hydroxy-malonsäurediamid, o-Chloro-methylphenyl-hydroxymalonsäurediamid, o-, m-, p-Trifluormethylphenyl-hydroxy- 20 droxy-malonsäurediamid, o-, m-, p-Methoxyphenyl-hydroxymalonsäurediamid, 2,6-Dimethoxyphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, o-, m-, p-Tolylhydroxy-malonsäurediamid, o-, m-, p-Trifluoromethoxyphenyl-hydroxy-malonsäurediamide, o-, m-, p-Fluorphenyl-hydroxymalonsäurediamide, 25

Cyclohexyl-hydroxy-malonsäurediamid, Benzyl-hydroxy-malonsäurediamid, Butyl-hydroxy-malonsäurediamid, tert.-Butyl-hydroxy-malonsäurediamid, Fluoro-tert.-butyl-hydroxy-malonsäurediamid, Chloro-tert.-butyl-hydroxy-malonsäurediamid, Difluoro-tert.-butyl-hydroxy-malonsäurediamid, Trichloromethyl-hydroxy-malonsäurediamid.

Verwendet man bei Verfahren a) Trimethylsilyloxy-phenyl-malonsäuredinitril als Ausgangsstoff und 96 %ige Schwefelsäure als Verseifungsmittel, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Die als Ausgangsprodukte verwendeten Trimethyl-silyloxymalonsäuredinitrile der Formel II sind zum Teil bekannt (Chem. Ber. 106, 587 (1973), Tetrahedron Letters No. 17, 1449 - 1450 (1973)). Neue Verbindungen können nach den dort angegebenen Methoden leicht entsprechend dem folgenden Formelschema synthetisiert werden.



wobei R die vorgenannte Bedeutung besitzt.

In der Formel II steht R vorzugsweise für geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 2 - 6 Kohlenstoffatomen. Ferner für C<sub>1-6</sub>-Alkyl das durch Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy, Carbalkoxygruppen substituiert ist, 5 weiterhin vorzugsweise für Alkenylreste mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, die durch Halogen wie Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy, Carboxyl oder Carbalkoxygruppen substituiert sein können, weiterhin vorzugsweise für Cycloalkylreste mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, die durch Halogen 10 wie Fluor, Chlor, Brom, Alkoxy, Carbalkoxygruppen substituiert sein können, R steht weiterhin vorzugsweise für Aryl insbesondere Phenyl, das durch Alkyl mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, substituiertes Alkyl, das durch Halogen wie Fluor oder Chlor und Alkoxygruppen substituiert sein kann, Aryl das weiterhin durch Halogen, wie 15 Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy-, durch Chlor oder Fluor substituiertes C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, NH<sub>2</sub> oder Nitrogruppen substituiert sein kann, R steht weiterhin vorzugsweise für Heteroaryl, das durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen oder Halogen wie Fluor, Chlor 20 und Brom substituiert sein kann.

Als Verdünnungsmittel bei der Verseifung gemäß Verfahren a) verwendet man im allgemeinen Wasser. Die saure Verseifung kann in wasserfreien- oder Wasser enthaltenden Säuren durchgeführt werden, häufig genügen 25 schon geringe Mengen Wasser, um die gewünschten Endprodukte zu erhalten.

Die Wassermenge kann aber in einem größeren Bereich, zwischen 2 % und 75 % bezogen auf die eingesetzte Säuremenge, variiert werden. Es ist weiterhin möglich, die Ausgangsprodukte der Formel II zuerst in einer wasser-  
5 freien Säure zu lösen und die benötigte Wassermenge zu einem späteren Zeitpunkt hinzuzufügen.

Als geeignete Säuren seien vorzugsweise genannt:  
Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Flußsäure,  
Borsäure. Besonders bevorzugt sind Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ )  
10 und Salzsäure (HCl).

In einigen Fällen sind die Endprodukte der allgemeinen Formel I etwas wasserlöslich und müssen deshalb mit Hilfe eines Extraktionsmittels aus diesem entfernt werden. Als Extraktionsmittel kommen alle inerten organi-  
15 schen Lösungsmittel, die sich mit Wasser nicht, oder nur wenig, mischen, in Betracht. Hierzu gehören Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorobenzol, Essigsäureethylester, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Ether. Im allgemeinen ist ein Extraktions-  
20 mittel aber nicht nötig.

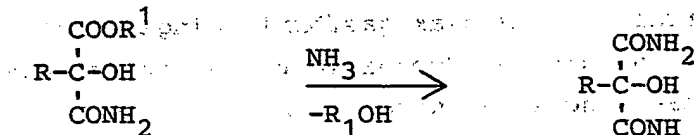
Die Reaktionstemperaturen können in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen etwa  $-15^{\circ}C$  bis  $100^{\circ}C$ , vorzugsweise zwischen  $0$  und  $80^{\circ}C$ , insbesondere zwischen  $20$  und  $60^{\circ}C$ .

Die Umsetzung wird normalerweise bei Normaldruck. Sie kann aber auch bei erhöhtem Druck durchgeführt werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Drücken zwischen etwa 1 bar und etwa 10 bar, vorzugsweise zwischen 1 bar und 5 bar.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) setzt man auf 1 Mol der substituierten Trimethylsilyl-oxy-malonsäuredinitrile (Formel II) etwa 0,5 bis 20 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol an anorganischer Säure ein.

10 Die in der Säure gelöste Verbindungen der Formel II wird nach 30 Minuten bis zwei Stunden Rühren auf Eis gegossen und entweder durch Absaugen oder Extraktion gewonnen. Die Reinigung wird im allgemeinen durch Umkristallisation vorgenommen.

15 Verfahren b wird durchgeführt indem man Hydroxymalonsäureesteramide (III) mit Ammoniak nach folgendem Formelschema umsetzt:



III

20 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel III in welcher R für die weiter oben angegebene bevorzugten Definitionen steht und R<sup>1</sup> für C<sub>1-4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch Halogen, insbesondere Chlor, oder C<sub>1-4</sub>-Alkoxy

substituiert ist, steht. Insbesondere steht  $R^1$  für Methyl, Ethyl oder Propyl.

Im allgemeinen wird in gegenüber der Edukten und Produkten inerten Lösungsmittel gearbeitet.

- 5 Bevorzugte Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Ether wie Diethylether, Dioxan. Selbstverständlich sind auch Mischun-
- 10 gen der Lösungsmittel geeignet. Besonders bevorzugt sind die Alkohole.

Auf 100 ml Lösungsmittel werden 5 - 100 g, bevorzugt 10 - 70 g des Hydroxymalonsäureesteramids eingesetzt.

- Die Reaktion wird bei Temperaturen von  $-20^{\circ}\text{C}$  -  $100^{\circ}\text{C}$ ,
- 15 bevorzugt bei Temperaturen von  $0^{\circ}\text{C}$  -  $80^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt bei Temperaturen von  $20^{\circ}\text{C}$  -  $60^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

- Im allgemeinen wird in die Lösung der Ausgangsverbindung der Formel III Ammoniak gasförmig eingeleitet, wobei mindestens die der Stöchiometrie entsprechende
- 20 Menge Ammoniak eingesetzt werden muß.

Bevorzugt wird aber mit einem Überschuß an Ammoniak gearbeitet. Unter Umständen muß auch unter Druck gearbeitet werden.

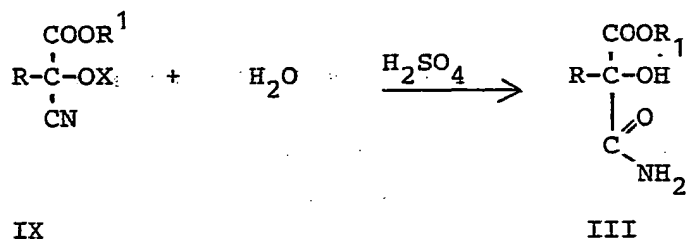
Es ist aber ebenso möglich eine Lösung des Ausgangsproduktes mit einer gegebenenfalls wässrigen  $\text{NH}_3$ -Lösung zu mischen. Es kann auch in üblicher Weise im Zweiphasen-System gearbeitet werden.

- 5 Die Reaktion verläuft schnell und deshalb kann fast sofort nach Beendigung der Ammoniak-einleitung aufgearbeitet werden.

- 10 Sofern nicht das schwer lösliche Endprodukt schon während der Reaktion oder durch Abkühlen ausfällt und abgesaugt werden kann wird eingeeengt und das fast reine Produkt der Formel I - gegebenenfalls durch Umkristallisation von Spuren Verunreinigung befreit - erhalten.

Die Verbindungen der Formel III sind neu.

- 15 Sie werden erhalten, indem man Hydroxy- bzw. Silyloxy-malonesternitrile der allgemeinen Formel (IX) mit anorganischen Säuren nach folgendem Formelschema verseift:



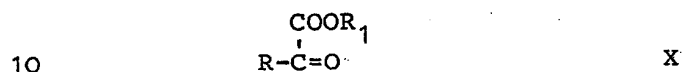
- 20 Bevorzugte Verbindungen der Formel IX sind diejenigen in denen die Reste R und  $\text{R}^1$  die weiter oben angegebene bevorzugte Definition besitzen und X für Wasserstoff steht.

Für die Durchführung der Verseifung gilt das für die Verseifung der Verbindungen der Formel II gesagte (vgl. Verfahren a)).

Es ist vorteilhaft bei der Aufarbeitung bei Temperaturen unter 10°C zu arbeiten um eine eventuelle Hydrolyse der Estergruppe im sauer-wässrigen-Milieu auszuschließen.

Die Verbindungen der Formel IX sind neu.

Sie werden erhalten indem man  $\alpha$ -Ketocarbonsäureester der allgemeinen Formel X

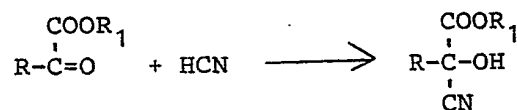


wobei

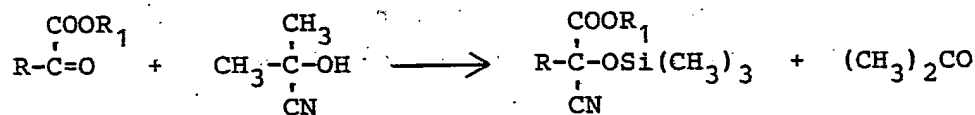
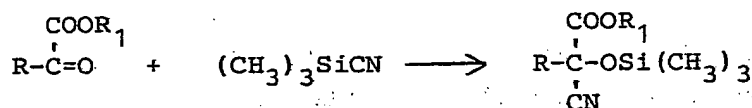
R und R<sub>1</sub> die oben angegebene Bedeutung haben

mit HCN oder HCN abspaltenden Verbindungen oder mit Trimethylsilylcyanid umgesetzt.

15 Dies sei durch folgende 3 Reaktionsgleichungen illustriert.







Als HCN-abspaltende Substanzen kommen hierfür Cyanhydrine zum Einsatz, beispielsweise seien Acetoncyanhydrin oder 5 Benzaldehydcyanhydrin genannt.

Die Umsetzung von X zu IX verläuft nach den in der Literatur bekannten Methoden unter Anwesenheit geringer Mengen alkalischer Katalysatoren, beispielsweise Natriumcyanid, Kaliumcyanid oder tertiäre Amine wie Triethylamin sowie Alkali- und Erdalkalihydroxide und -carbonate. 10

Während die Addition von molaren Mengen HCN bzw. Trimethylsilylcyanid leicht exotherm bereits bei Raumtemperatur verläuft und nach beendeter Zugabe der Reagenzien abgeschlossen ist muß bei Einsatz von Cyanhydrinen einige Zeit erhitzt werden um einen vollständigen Umsatz zu erreichen. Hierbei ist es auch sinnvoll auf 1 Mol  $\alpha$ -Ketoester der Formel X mehr als 1 Mol 15 Canhydrin anzusetzen.

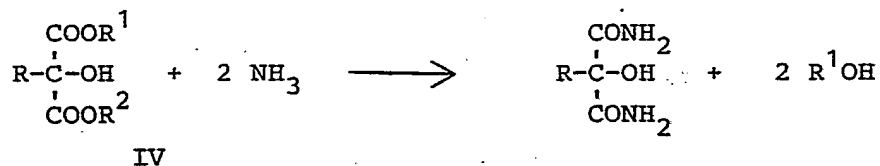
Bevorzugt werden 1,1 - 3 Mol, ganz besonders bevorzugt 20 1,2 - 2 Mol Cyanhydrin verwendet. Der Überschuß wird nach beendeter Reaktion wieder abdestilliert.

Die Reaktionen verlaufen im allgemeinen ohne Anwesenheit von Lösungsmitteln, jedoch kann die Verwendung von gegenüber den Produkten und Edukten inerten Lösungsmitteln wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Toluol, Chlorbenzol, 5 Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Diethylether in einigen Fällen durchaus sinnvoll sein.

Die Reaktionsbedingungen für die Umsetzungen sind sehr variabel. So können z.B. auch HCN und Trimethylsilylcy-  
10 anid überstöchiometrisch eingesetzt werden, jedoch bringt ein mehr als 10 %iger molarer Überschuß keinerlei Vor-  
teile mehr. Ebenso ist die Reaktionstemperatur in weiten Grenzen variierbar, es kann im Temperaturbereich von  
-50 bis 300°C gearbeitet werden, wobei bei höheren  
15 Temperaturen entweder in der Gasphase oder in der Flüssigphase unter Druck die Umsetzungen vorgenommen werden.  
Aber auch hier ergibt sich gegenüber den zuerst beschriebenen bevorzugten Verfahrensbedingungen kein  
signifikanter Vorteil.

Verbindungen der Formel X sind bekannt bzw. lassen sich  
20 analog zu bekannten Methoden darstellen (S. Hünig, R. Schaller, Angewandte Chemie 94, 10 (1982)).

Verfahren c wird durchgeführt indem man Hydroxymalonsäurediester der Formel IV mit Ammoniak nach folgendem Formelschema umsetzt:



Für die Durchführung der Amidierung gilt das für die Umsetzung der Verbindungen der Formel III (vgl. Verfahren b) gesagte.

- 5 Die Verbindungen der Formel IV sind teilweise bekannt (Chimica e. Industria 1964, 5, 509 - 517).

Bevorzugte Verbindungen der Formel IV sind diejenigen in denen die Reste R und R<sup>1</sup> die oben angegebenen bevorzugten Bedeutungen besitzen. R<sup>2</sup> besitzt dieselben bevorzugten Bedeutungen wie in die oben für R<sup>1</sup> angegeben worden sind. R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können gleich oder verschieden sein.

Sie werden erhalten indem man entweder gemäß

C1) Verbindungen der Formel IX



15 in welcher

R und R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung haben, mit einem Alkohol der Formel

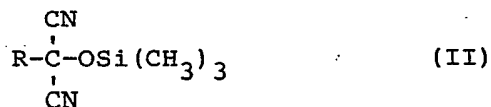


in welcher

$R^2$  die oben angegebene Bedeutung hat

verestert oder

- 5 C2) Verbindungen der Formel II



verestert.

- Verfahren C1 zur Herstellung der Verbindungen der Formel IV wird durchgeführt indem man nach der Methode von
- 10 Pinner (A. Pinner, die Imidoether und ihre Derivate, Berlin 1882) arbeitet.

Hierbei wird im allgemeinen die nitrilgruppenhaltige Verbindung entweder mit Salzsäure oder mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung ( $R_2OH$ ) und wasser umgesetzt.

- 15 Im folgenden werden beide Methoden beispielhaft beschrieben, ohne jedoch deshalb die Allgemeingültigkeit der Verfahren einzuschränken.

a.) Verseifung mit Salzsäure:

5 Hierbei wird die Verbindung der Formel IX mit 2 -  
20 molarem Überschuß an absolutem Alkohol, der  
Formel  $R^2OH$  bei -10 bis 5°C mit 1,1 - 20 Mol HCl-  
Gas behandelt. Dann wird ca. 1 Stunde bei unter  
30°C nachgerührt und anschließend mit der stöchio-  
metrischen Menge  $H_2O$  versetzt und ca. eine weitere  
Stunde bei 0 - 50°C gerührt. Anschließend wird  
abgesaugt und das Filtrat eingeeengt.

10 Der Rückstand wird mit einem inerten Lösungsmittel  
z.B. Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser bei  
0 - 10°C gewaschen und nach Entfernen des Lösungs-  
mittels gegebenenfalls durch Destillation gereinigt.

15 Die Reaktion kann aber auch invers vorgenommen  
werden, d.h. die Verbindung der Formel IX wird  
zwischen -20 und +10°C in eine Alkohol-Salzsäure-  
Lösung eingebracht.

b.) Verseifung mit Schwefelsäure:

20 Auf 1 Mol der Verbindung der Formel IX werden 100 -  
1000 g Schwefelsäuremonohydrat, 2 - 25 Mol des Al-  
kohols der Formel  $R^2OH$  sowie 1 Mol Wasser einge-  
setzt. Ein stärkeres Abweichen von der Stöchio-  
metrie bei der Dosierung der Wassermenge führt zu  
Ausbeuteverlusten. Ein eventueller Wassergehalt der

5 Ausgangsprodukte (Alkohol und Schwefelsäure) muß  
bei der Menge zuzusetzenden Wasser berücksichtigt  
werden. Die Ansatzlösung wird bei Temperaturen von  
0 - 150°C, bevorzugt 20 - 100°C, besonders bevor-  
zugt 60 - 90°C, 1 - 20 Stunden gerührt. Gegebenen-  
falls kann unter erhöhtem Druck gearbeitet werden.  
Dann wird in Eiswasser eingerührt und mit einem  
gebräuchlichen organischen Lösungsmittel wie z.B.  
Methylenchlorid, Toluol, Essigsäureethylester kalt  
10 extrahiert und das Produkt gegebenenfalls durch  
Destillation gereinigt.

Verfahren C2 zur Herstellung der Verbindungen der For-  
mel IV wird nach der bereits beschriebenen Methoden von  
Pinner (vgl. Verfahren C1) durchgeführt, wobei im Falle  
15 des Arbeitens mit Salzsäure allerdings nach der inver-  
sen Methode gearbeitet werden muß, da ein Vorlegen der  
Verbindungen der Formel II im Alkohol nicht möglich ist.

In diesem Fall käme es zur Zerstörung der Verbindungen  
der Formel II.

20 Im folgenden soll beispielhaft die Reaktionsdurchführung  
für die inverse Pinner-Veresterung beschrieben werden,  
ohne daß damit die allgemeine Durchführbarkeit der Reak-  
tion eingeschränkt wird:

Der absolute Alkohol der Formel  $R^2OH$  (wobei  $R^2$  die wei-  
25 ter oben angegebene Bedeutung hat) wird im 2 - 20 fachen

molaren Überschuß - bezogen auf die Verbindung der Formel II - vorgelegt und bei -10 bis +10°C mit HCl-Gas gesättigt. Hierbei müssen für 1 Mol Verbindung der Formel II mindestens 2 Mol HCl aufgenommen werden. Bei -20 bis  
5 +10°C, bevorzugt bei -10°C wird die Reaktionskomponente der Formel II zugetropft und anschließend ca. 1 Stunde bei max. 30°C nachgerührt, bevor mit der stöchiometrischen Menge Wasser - bezogen auf eingesetzte CN-Gruppen, gegebenenfalls verdünnt im Alkohol, versetzt wird.

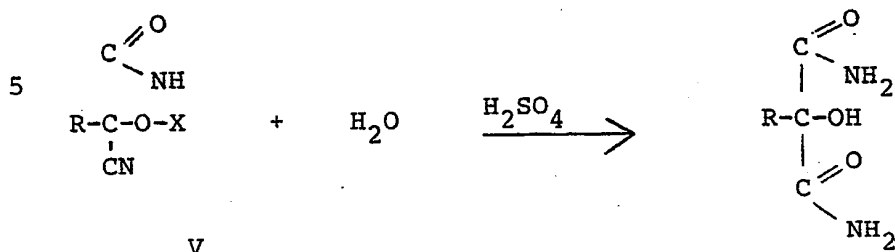
- 10 Ein zu starker Über- oder Unterschluß der Wassermenge führt zu Ausbeuteverlusten.

Nachdem noch ca. 1 Stunde bei 0 - 50°C nachgerührt worden ist, wird analog zu Verfahren C1 aufgearbeitet.

- 15 Wird das Verfahren C2 in Schwefelsäure durchgeführt, so wird analog zu der bei Verfahren C1 beschriebenen Schwefelsäurevariante gearbeitet. Besonders bevorzugt wird hierbei aber die Verfahrensvariante, bei der Alkohol, Säure und Wasser vorgelegt werden und sodann die Verbindungen der Formel II zugegeben wird.

- 20 Von einer Destillation der Verbindungen der Formel IV sollte abgesehen werden, wenn deren Siedepunkte bei Destillationsbedingungen 160°C deutlich überschreiten.

Verfahren d) wird durchgeführt indem man Hydroxy- bzw. Trimethylsilyloxymalonsäureamidnitrile der allgemeinen Formel V mit anorganischen Säuren nach folgendem Formelschema verseift:

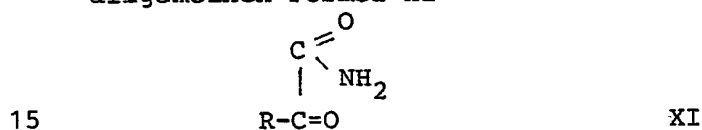


Für die Durchführung der Verseifung gilt das für die Verseifung der Verbindung der Formel II gesagte (vgl. Verfahren a)).

10 Verbindungen der Formel V sind neu.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel V wobei R die weiter oben angegebene bevorzugte Definition besitzt.

Sie werden erhalten, indem man  $\alpha$ -Ketosäureamide der allgemeinen Formel XI



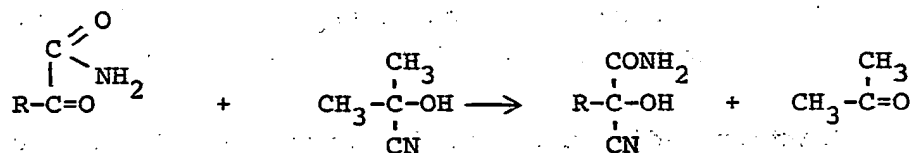
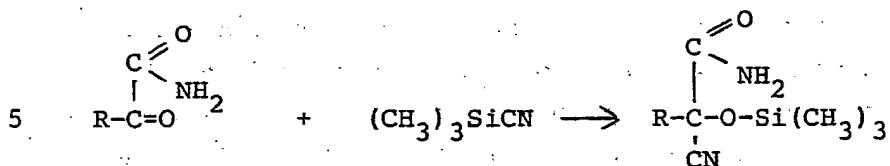
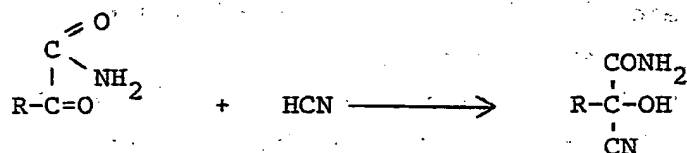
wobei

R die oben angegebene Bedeutung hat



mit HCN oder HCN abspaltenden Mitteln oder mit Trimethylsilylcyanid umgesetzt.

Dies sei durch folgende 3 Reaktionsgleichungen illustriert:



Als HCN-abspaltende Substanzen kommen hierfür Cyanhydrine zum Einsatz, beispielsweise seien Acetoncyanhydrin oder Benzaldehydcyanhydrin genannt.

- 10 Die Umsetzung von XI zu V verläuft nach der in der Literatur bekannten Methoden unter Anwesenheit geringer Mengen alkalischer Katalysatoren, beispielsweise Natriumcyanid, Kaliumcyanid oder tertiäre Amine wie Triethylamin, sowie Alkali- und Erdalkalihydroxide und
- 15 -carbonate.

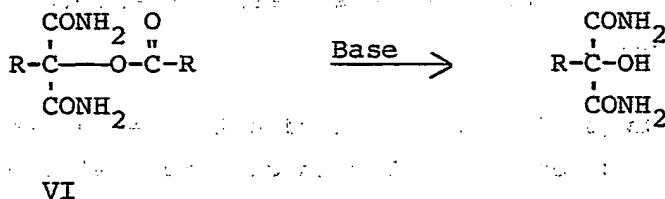
Während die Addition von molaren Mengen HCN bzw. Trimethylsilylcyanid leicht exotherm bereits bei Raumtemperatur verläuft und nach beendeter Zugabe der Reagenzien abgeschlossen ist muß bei Einsatz von Cyanhydrinen einige Zeit erhitzt werden um einen vollständigen Umsatz zu erreichen. Hierbei ist es auch sinnvoll auf 1 Mol  $\alpha$ -Ketoamid der Formel XI mehr als 1 Mol Cyanhydrin anzusetzen. Bevorzugt werden 1,1 - 3 bevorzugt 1,2 - 2 Mol Cyanhydrin verwendet. Der Überschuß wird nach beendeter Reaktion wieder abdestilliert.

Die Reaktionen verlaufen im allgemeinen ohne Anwesenheit von Lösungsmittel, jedoch kann die Verwendung von gegenüber den Produkten und Edukten inerten Lösungsmitteln wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Toluol, Chlorbenzol, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Diethylether in einigen Fällen durchaus sinnvoll sein.

Die Reaktionsbedingungen für die Umsetzungen sind sehr variabel. So können z.B. HCN und Trimethylsilylcyanid auch überstöchiometrisch eingesetzt werden, jedoch bringt ein mehr als 10 %iger molarer Überschuß keinerlei Vorteile mehr. Ebenso ist die Reaktionstemperatur in weiten Grenzen variierbar, es kann im Temperaturbereich von -50 bis 300°C gearbeitet werden, wobei bei höheren Temperaturen entweder in der Gasphase oder in der Flüssigphase unter Druck die Umsetzungen vorgenommen werden. Aber auch hier ergibt sich gegenüber den zuerst beschriebenen bevorzugten Versuchsparametern kein signifikanter Vorteil.

Verbindungen der Formel XI sind bekannt bzw. lassen sich analog zu bekannten Methoden darstellen (S. Hünig, K. Schaller, Angewandte Chemie 94, 10 (1982)).

5. Verfahren e wird durchgeführt indem man Acyloxymalonsäurediamide der allgemeinen Formel VI in Gegenwart von Basen verseift. Die Reaktion läßt sich durch folgendes Formelschema darstellen:



- 10 Es werden bevorzugt Verbindungen der Formel VI eingesetzt in welcher R die weiter oben angegebene bevorzugte Bedeutung besitzt.

- 15 Die Reaktion wird durchgeführt indem man 1 Mol der Verbindung der Formel VI in einem inerten Verdünnungsmittel mit in etwa der äquimolaren Menge einer Base versetzt.

Als Verdünnungsmittel dienen Wasser, Alkohole wie Methanol, Ethanol, tert.-Butanol, Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Ether wie Diethylether, Dioxan.

- 20 Bevorzugt sind Wasser, Methanol oder Ethanol. Es kann auch in üblicher Weise im zweiphasigen System gearbeitet werden.

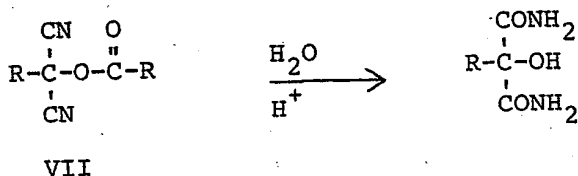
- Als Basen dienen Alkali- und Erdalkalihydroxide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -alkoholate wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriummethylat, Natriumethylat, sowie Ammoniak, Amine z.B. Triethylamin, Pyridin, Dimethylamin.

Die Reaktion wird durchgeführt zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  -  $+60^{\circ}\text{C}$  bevorzugt zwischen  $0$  -  $30^{\circ}\text{C}$ .

Die Aufarbeitung nach beendeter Reaktion erfolgt in üblicher Weise.

- 10 Die **Verbindungen** der Formel VI sind teilweise bekannt. Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (J. Am. Chem. Soc, 71 S. 34 (1949)).

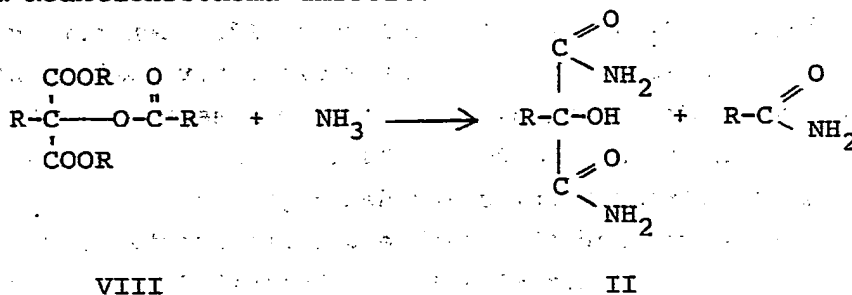
- 15 Verfahren f wird durchgeführt indem man Acyloxymalonsäuredinitrile der Formel VII mit anorganischen Säuren verseift. Die Reaktion läßt sich durch folgendes Formelschema darstellen:



- 20 Bevorzugt werden Verbindungen der Formel VII eingesetzt in welcher R die weiter oben angegebene vorzugsweise Bedeutung besitzt.

5 Verfahren f. wird durchgeführt indem man die Verbindungen der Formel VII mit konzentrierter Schwefelsäure und 2 - 10 % Wasser bezogen auf die eingesetzte Schwefelsäure mehrere Stunden bei Temperaturen zwischen 50 und 150°C bevorzugt 60 - 100°C erhitzt.

10 Verfahren g wird durchgeführt indem man Acyloxymalonsäurediester der Formel VIII mit Ammoniak nach folgendem Reaktionsschema umsetzt:



- 15 Für die Durchführung der Reaktion gilt das für die Ami-  
dierung der Hydroxymalonsäurediester der Formel IV nach  
Verfahren c gesagte. Lediglich die Aufarbeitung wird  
etwas erschwert durch die Tatsache, daß die bei der Ami-  
dierung von Verbindungen der Formel VIII entstehenden  
20 beiden Amide infolge ihrer ähnlichen Löslichkeiten etwas  
schwer durch Kristallisation zu trennen sind.

Verbindungen der Formel VIII sind neu.

Sie werden erhalten, indem man dimere Acylcyanide der Formel VII nach der Methode von Pinner verestert.

5 Die Bedingungen sind die gleichen wie für die Veresterung der Verbindungen der Formel IX bereits beschrieben (vgl. Verfahren C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub>).

10 Lediglich die Destillation muß auf Grund der hohen Siedepunkte bei einigen Vertretern unterbleiben. In diesen Fall kann aber auch ohne Schwierigkeiten mit dem Rohprodukt weitergearbeitet werden.

15 Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

20 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spec.

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigera immaculata.

25 Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

- Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.  
Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*,  
*Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella ger-*  
*manica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta*  
5 *migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*,  
*Schistocerca gregaria*.  
Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.  
Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..  
Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*,  
10 *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus*  
spp., *Linognathus* spp.  
Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp.,  
*Damalinea* spp.  
Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips*  
15 *femoralis*, *Thrips tabaci*.  
  
Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp.,  
*Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*,  
*Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.  
Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*,  
20 *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*,  
*Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis*  
*fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus*  
*arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*,  
*Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*,  
25 *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*,  
*Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella*  
*aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp. *Psylla* spp.  
Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora*  
*gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*,  
30 *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella*

- maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea,  
 Lymantria spp. Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis  
 citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp. Earias  
 insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra  
 5 brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera  
 spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris  
 spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella,  
 Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella,  
 Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reti-  
 10 culana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona  
 magnanima, Tortrix viridana.
- Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum,  
 Rhizophorthera dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides  
 obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa  
 15 decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp.,  
 Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria  
 spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus  
 spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus,  
 Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp.,  
 20 Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus  
 spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus  
 Gibbium psyllioides, Tribolium spp., Tenebrio molitor,  
 Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha,  
 Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.
- 25 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hop-  
 locampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.  
 Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles  
 spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp.,  
 Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp.,



- Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp.,  
 Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp.,  
 Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella  
 frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata,  
 5 Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis,  
 Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus,  
 Latrodectus mactans.

- 10 Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp.,  
 Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis,  
 Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp.,  
 Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes  
 spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp.,  
 15 Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

- Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen  
 übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspen-  
 sionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole,  
 Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe,  
 20 Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüll-  
 massen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brenn-  
 sätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie  
 ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt,  
 25 z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln,  
 also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden ver-  
 flüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenen-

falls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Mais-

kolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaum-  
zeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und  
anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-  
Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-  
5 polyglykol-äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Aryl-  
sulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel  
kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methyl-  
cellulose.

10 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-  
methylcellulose, natürliche und synthetische pulverige,  
körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie  
Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisen-  
15 oxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe,  
wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und  
Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer,  
Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1  
20 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen  
0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handels-  
üblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formu-  
lierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit  
25 anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Ste-  
rilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachs-

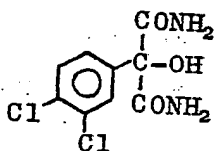
tumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäure-ester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Herstellungsbeispiele:Beispiel 1a

- In einem 1 Ltr. Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Rührer,  
 5 Thermometer und Tropftrichter werden 600 g Schwefelsäure  
 (96 %ig) vorgelegt und von Außen gekühlt. Dann tropft man  
 innerhalb von 30 Minuten, wobei die Innentemperatur 50°C  
 nicht übersteigen sollte, 299 g 3,4-Dichlorophenyl-tri-  
 methyl-silyloxy-malonsäuredinitril (1 Mol) in die Schwe-  
 10 felsäure. Nachdem die exotherme Reaktion beendet ist,  
 wird 15 Minuten nachgerührt.

- Die Reaktionsmischung wird in Eiswasser gegossen, das  
 Reaktionsprodukt fällt aus, wird abgesaugt, neutral ge-  
 waschen, getrocknet und der Rückstand aus Ethanol um-  
 15 kristallisiert.

Ausbeute: 242 g 3,4-Dichlorophenyl-hydroxy-malonsäure-  
 diamid (≅ 92 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 175 - 177°C.

Beispiel 1b

- 20 Wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 200 g konz. Salz-  
 säure in dem Reaktor vorgelegt und 74,75 g 3,4-Dichloro-  
 phenyl-trimethyl-silyloxy-malonsäuredinitril zugetropft.

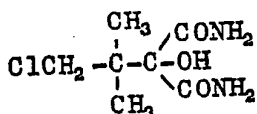
Das Reaktionsgemisch wird auf 40°C erwärmt, wobei eine exotherme Reaktion eintritt. Durch Kühlung wird die Innentemperatur bei 40 bis 50°C gehalten. Die Mischung geht in Lösung und fällt gegen Ende der Reaktion teilweise aus.

- 5 Man gibt auf Eiswasser, saugt das ausgefallene Reaktionsprodukt ab, wäscht mit Eiswasser nach und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um.

Ausbeute: 57,8 g 3,4-Dichlorophenyl-hydroxy-malonsäurediamid ( $\approx 88$  % der Theorie)

- 10 Schmelzpunkt: 176 - 177°C.

#### Beispiel 2



- Wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 200 g Schwefelsäure (96 %ig) vorgelegt und eine Mischung aus 244 g Chloro-tert.-butyl-trimethyl-silyloxy-malonsäuredinitril (1 Mol),  
 15 gelöst in 150 ml Methylenchlorid bei 0 bis 5°C, zuge-  
 tropft. Anschließend wird die Kühlung entfernt und die  
 Innentemperatur steigt auf 30°C an. Nach 30 Minuten  
 wird kurz bis zum Rückfluß des Methylenchlorids erwärmt.

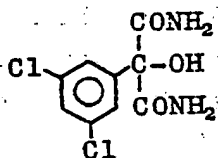
- 20 Das Methylenchlorid wird destillativ entfernt und der  
 Rückstand in 2 Liter Eiswasser eingeührt. Das ausge-  
 fallene Produkt wird abgesaugt, mit Wasser neutral ge-  
 waschen, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 181 g Chloro-tert.-butyl-hydroxy-malonsäurediamid ( $\approx 87$  % der Theorie)

25

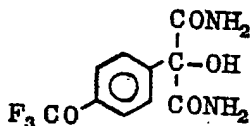
Schmelzpunkt: 183 - 185°C.

Beispiel 3



- Wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 200 g Schwefelsäure (96 %ig) vorgelegt und bei 40 - 50°C unter Kühlung 98 g 3,5-Dichlorophenyl-trimethyl-silyloxy-malonsäuredinitril (0,33 Mol) zugetropft. Anschließend wird eine Stunde bei 60°C nachgerührt. Die Reaktionsmischung wird auf 50 - 60°C warmes Wasser gegeben, abgesaugt, neutral gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert.
- 10 Ausbeute: 75 g 3,5-Dichlorophenyl-hydroxy-malonsäure-diamid ( $\approx$  87 % der Theorie)
- Schmelzpunkt: 181 - 183°C.

Beispiel 4



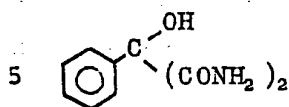
- 15 Wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 106,5 g 4-Tri-fluoro-methoxyphenyl-trimethylsilyloxy-malonsäuredinitril (0,34 Mol) in 400 g Schwefelsäure (92 %ig) getropft. Anschließend wird 30 Minuten bei 50°C gerührt und dann auf Eis gegeben. Das schmierige Reaktionsprodukt wird in
- 20 Methylenchlorid aufgenommen, über Natriumsulfat ge-

trocknet, eingeengt und aus Toluol umkristallisiert.

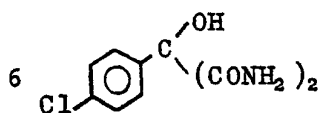
Ausbeute: 79 g 4-Trifluoromethoxyphenyl-hydroxy-malonsäurediamid ( $\approx 85\%$  der Theorie)

Schmelzpunkt: 119 - 121°C.

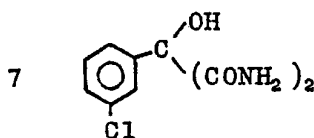
- 5 Wie in Beispiel 1 bis 4 beschrieben, wurden die folgenden substituierten Hydroxymalonsäurediamide synthetisiert:



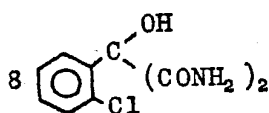
Fp.: 159 - 61°C  
(aus Ethanol)



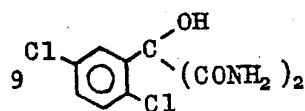
Fp.: 135 - 37°C  
(aus Chlorbenzol)



Fp.: 138 - 39°C  
(aus Xylol)



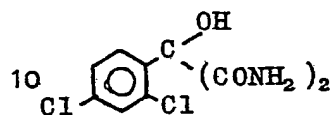
Fp.: 165 - 67°C  
(aus Ethanol)



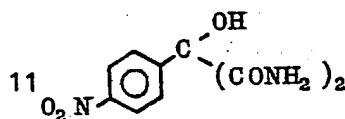
Fp.: 199 - 201°C  
(aus Ethanol)



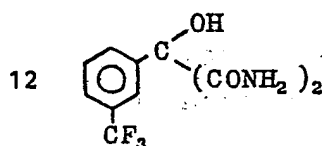
0076957



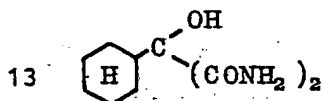
Fp.: 149 - 51°C  
(aus o-Dichlorbenzol)



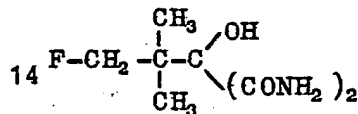
Fp.: 166 - 67°C  
(aus Ethanol)



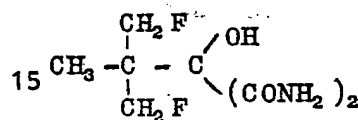
Fp.: 185 - 87°C  
(aus Ethanol)



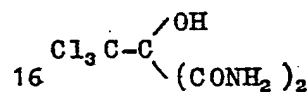
Fp.: 245 - 47°C



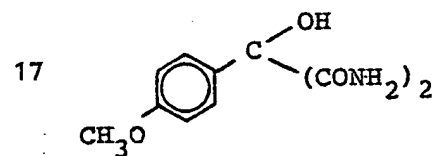
Fp.: 215 - 17°C  
(aus Ethanol)



Fp.: 204 - 06°C  
(aus Ethanol)

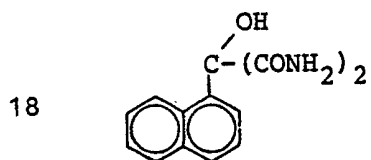


Fp.: 264°C (Zers.)

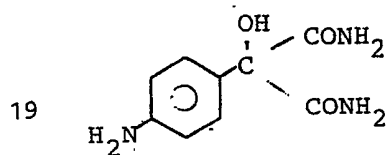


Fp.: 109 - 111°C  
(aus Chlorbenzol)

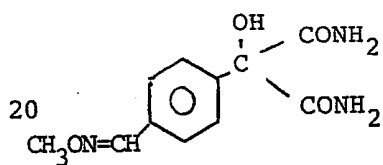
0076957



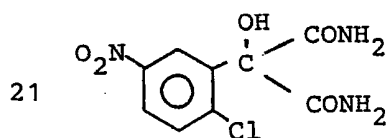
Fp.: 212 - 215°C  
(aus Ethanol)



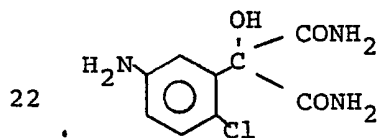
Fp.: 207 - 209°C  
(aus Ethanol)



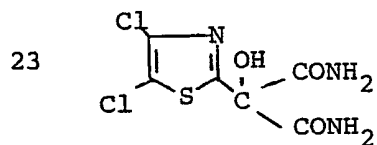
Fp.: 134 - 135°C  
(aus Ethanol)



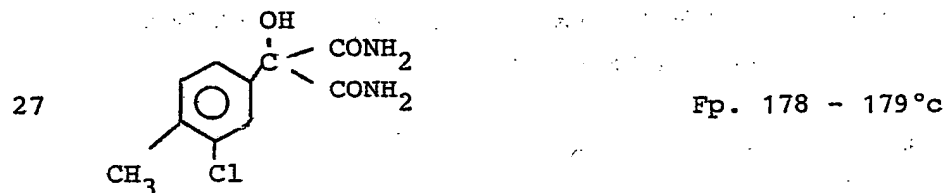
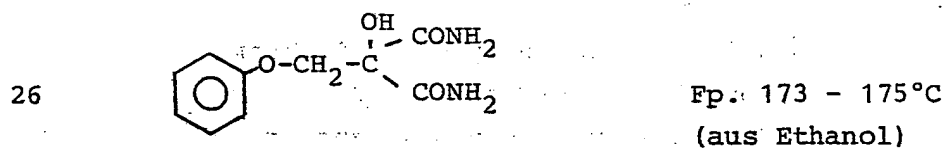
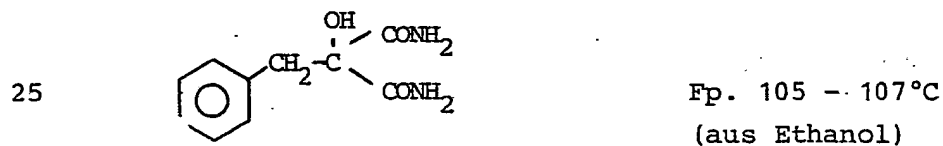
Fp.: 236 - 239°C  
(aus Butanol)



Fp.: 231 - 233°C



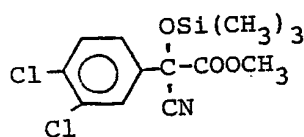
Fp.: 200 - 203°C  
(aus Isopropanol)



Im folgenden werden weitere Beispiele zur Herstellung der Verbindungen der Formel I sowie zur Herstellung ihrer Ausgangsprodukte gegeben:

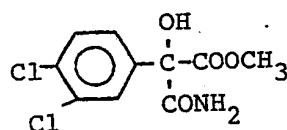
- I) Herstellung der Verbindungen der Formel IX und ihre weitere Umsetzung zu Verbindungen der Formel III und ihre weitere Umsetzung zu Verbindungen der Formel I gemäß Verfahren b:

5 Beispiel Ia<sub>1</sub>



- Zu 147,8 g 3,4-Dichlorphenylglyoxylsäuremethylester und 0,5 ml Triethylamin wurden unter Eiskühlung bei max. 55°C 62,8 g Trimethylsilylcyanid zugetropft. Es wurden 210 g 3,4-Dichlorphenyl-trimethylsilyloxy-malonsäuremethylesternitril erhalten. IR, NMR und MS bestätigen das Vorliegen der Substanz.

Beispiel Ia<sub>2</sub>



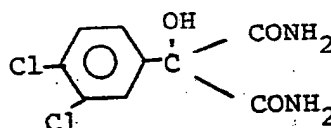
- 15 In 400 g Schwefelsäure (96 %ig) wurde bei max. 40°C 210 g 3,4-Dichlorphenyl-trimethylsilyloxy-malonsäureethylesternitril eingetropft. Es wurde noch 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt und dann in Eiswasser eingerührt.

Der zuerst schmierige, dann kristallisierende Niederschlag wurde in Essigsäureethylester aufgenommen, gewaschen, getrocknet und eingeengt.

Es wurden 130 g Rohprodukt erhalten.

- 5 Durch Umkristallisation aus Isopropanol wurde 3,4-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäuremethylesteramid vom Schmelzpunkt 132 - 133°C erhalten.

Beispiel Ia<sub>3</sub>

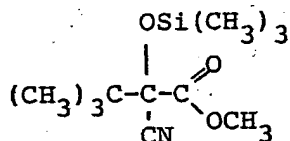


- 10 27,8 g 3,4-Dichlorphenyl-hydroxymalonsäuremethylesteramid wurden in 150 ml Methanol gelöst und Ammoniak eingeleitet. Die Reaktionstemperatur stieg dabei auf 40°C an.

Es wurde eingeengt und aus Isopropanol umkristallisiert.

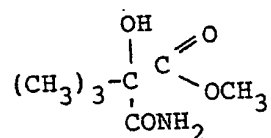
- 15 Es blieben 22 g 3,4-Dichlorphenyl-hydroxymalonsäurediamid.

Beispiel Ib<sub>1</sub>



Analog zu Beispiel Ia<sub>1</sub> wurde aus 116,8 g -Keto-3,3-dimethylbuttersäuremethylester, 0,5 ml Triethylamin und 81 g Trimethylsilylcyanid 197,8 g tert.-Butyl-trimethylsilyloxy-malonsäuremethylesternitril hergestellt.

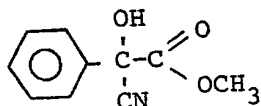
5 Beispiel Ib<sub>2</sub>



Analog zu Beispiel Ia<sub>2</sub> wurden aus 187 g tert.-Butyl-trimethylsilyloxy-malonsäuremethylesternitril durch Verseifung im 500 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 55 g tert.-Butylhydroxymalonsäuremethylesteramid hergestellt.

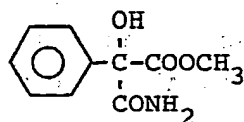
Schmelzpunkt 102 - 103°C (aus Waschbenzin).

Beispiel Ic<sub>1</sub>



15 Zu 82 g Phenylglyoxylsäuremethylester und 1 ml Triethylamin wurden 13,5 g Blausäure bei 25 - 30°C zuge tropft. Auf Grund der spektroskopischen Daten hatte sich Phenyl-hydroxy-malonsäuremethylesternitril gebildet.

Beispiel Ic<sub>2</sub>



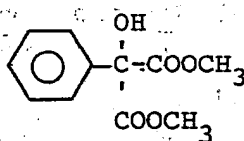
95 g Phenyl-hydroxy-malonsäuremethylesternitril wurden bei 30°C zu 500 g H<sub>2</sub>CO<sub>4</sub> getropft.

- 5 Nachd m 30 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt wurde, wurde in Eiswasser eingerührt, mit Methylenchlorid aufgenommen, gewaschen und eingeeengt. Der Rückstand wurde aus Toluol umkristallisiert. Es wurden 72 g Phenyl-hydroxy-malons uremethylesteramid vom Schmelzpunkt 123 -  
10 4°C erhalten.

II) Herstellung von Verbindungen der Formel IV und ihre weitere Umsetzung zu Verbindungen der Formel I gemäß Verfahren c):

Beispiel IIa

20



100 ml abs. Methanol wurden bei 10°C mit ca. 80 g Salzsäure gesättigt. Anschließend wurde zwischen -10 und -5°C 131,5 g Phenyl-trimethylsilyloxy-malons uremethylester

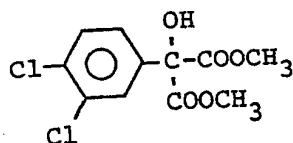
nitritl zugetropft. Die homogene Lösung wurde 1 Stunde bei 10 - 15°C nachgerührt, wobei sie zweiphasig wurde. Anschließend wurde 9 g Wasser, verdünnt mit 50 ml Methanol, zugetropft und 2 Stunden bei 20°C nachgerührt.

- 5 Es wurde eingengt, mit Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingengt und destilliert.

Es wurde 84 g Phenyl-hydroxy-malonsäurebismethylester von  $Kp_{0,5} = 126 - 28^\circ\text{C}$  erhalten.

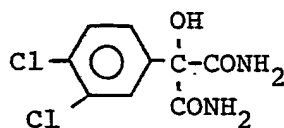
Beispiel IIb<sub>1</sub>

10



- 320 ml abs. Methanol wurden bei 10°C mit ca. 210 g Salzsäure gesättigt. Bei -10°C wurden 300 g 3,4-Dichlorphenyl-trimethylsilyloxy-malonsäuredinitritl zugetropft, 1 Stunde bei 10 - 15°C nachgerührt und bei 15°C mit 36 g Wasser, verdünnt mit 50 ml Methanol, versetzt. Anschließend wurde 1 Stunde bei max. 30°C nachgerührt, von den ausgefallenen Kristallen abgesaugt und das Filtrat eingengt. Es wurde mit Methylenchlorid aufgenommen, mit Eiswasser gewaschen, getrocknet, eingengt und der Rückstand destilliert. Es wurden 165 g 3,4-Dichlorphenylhydroxy-malonsäuredimethylester erhalten.
- 20  $Kp_{0,3} = 154 - 58^\circ\text{C}$ .



Beispiel IIb<sub>2</sub>

30 g 2,4-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäuredimethylester  
wurden in 80 ml Methanol gelöst und NH<sub>3</sub> eingeleitet. Die  
5 Lösung erwärmte sich hierbei bis auf 50°C. Nach dem  
Einengen blieben 26 g 3,4-Dichlorphenyl-hydroxy-malon-  
säurediamid vom Fp = 175 - 77°C zurück.

Beispiel A

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.
- 15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.
- 20 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 1, 3, 5, 6, 7,

Beispiel B

Tetranychus-Test (resistent)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyyglykoether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.
- 15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.
- 20 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 6, 1, 3, 12, 7.

Beispiel C

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten

Testinsekt: Phaeton cochleariae-Larven (im Boden)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit dem Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in Töpfe und läßt diese bei Raumtemperatur stehen.

15

Nach 24 Stunden werden die Testtiere in den behandelten Boden gegeben und nach weiteren 2 bis 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der toten und lebenden Testinsekten in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100 %, wenn alle Testinsekten abgetötet worden sind, er ist 0 %, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

20

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 7, 8, 1, 3, 6.

Patentansprüche

1. Substituierte Hydroxymalonsäurediamide der Formel  
(I)



5 in welcher

R für Alkyl mit mindestens 2 C-Atomen sowie für  
substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substitu-  
iertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes  
Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl,  
10 gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht.

2. Verfahren zur Herstellung der substituierten Hydroxy-  
malonsäurediamide der Formel I

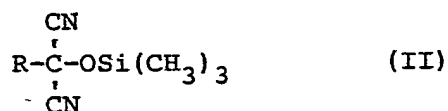


in welcher

15 R für Alkyl mit mindestens 2 C-Atomen sowie für  
gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gege-  
benenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenen-  
falls substituiertes Cycloalkyl, gegebenen-  
falls substituiertes Aryl, gegebenenfalls  
20 substituiertes Heteroaryl steht,

dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) substituierte Trimethylsilyloxy-malonsäuredi-  
nitrile der Formel (II)



5 in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

mit anorganischen Säuren verseift, oder

- b) Hydroxymalonsäureesteramide der Formel III



10 in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat und

R<sup>1</sup> für gegebenenfalls substituiertes Alkyl  
oder gegebenenfalls substituiertes Cyclo-  
alkyl steht

15 mit Ammoniak umgesetzt

oder

c) Hydroxylmalonsäureester der Formel IV



in welcher

R bzw.  $\text{R}^1$  die oben angegebene Bedeutung haben  
und

$\text{R}^2$  die für  $\text{R}^1$  angegebene Bedeutung hat,  
wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder ver-  
schieden sein können

mit Ammoniak umgesetzt

oder

d) Hydroxy- bzw. Trimethylsilyloxy-malonsäure-  
amidnitrile der allgemeinen Formel V



in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat und

X für Wasserstoff oder  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  steht

mit anorganischen Säuren verseift



oder

e) Acyloxymalonsäurediamide der allgemeinen Formel



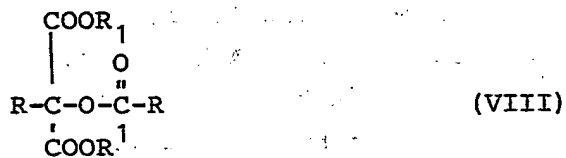
in welcher

5 R die oben angegebene Bedeutung hat

in Gegenwart von Basen verseift

oder

g) Acyloxymalonsäurediester der allgemeinen Formel  
VIII



in welcher

R und R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung haben

mit Ammoniak umgesetzt.

3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 in welcher

5 R für C<sub>2-4</sub>-Alkyl, C<sub>2-7</sub>-Alkenyl, C<sub>3-6</sub>-Cycloalkyl steht, für C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>2-7</sub>-Alkenyl, C<sub>3-6</sub>-Cycloalkyl steht, die gleich oder verschieden durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sind:

10 Halogen, insbesondere Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy insbesondere Methoxy oder Ethoxy, Carboxyl, Carbalkoxy insbesondere Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy, Thiophenyl wobei die Phenylringe durch Halogen oder Alkyl substituiert sein können;

15 R steht ferner für Phenyl das gegebenenfalls gleich oder verschieden durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert ist: Halogen, insbesondere Chlor, Brom, Fluor, Nitro, Amino, CN, OH, C<sub>1-4</sub>-Alkyl insbesondere Methyl, C<sub>1-4</sub>-Halogenalkyl insbesondere Trifluormethyl, Trichlormethyl, Pentafluorethyl, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, C<sub>1-4</sub>-Halogenalkoxy, insbesondere Trifluormethoxy, Pentafluorethoxy, Methylendioxy, Ethylendioxy, Difluormethylendioxy, halogensubstituierte Ethylendioxy, C<sub>1-4</sub>-Alkylthio, C<sub>1-4</sub>-Halogenalkylthio insbesondere Trifluormethylthio, C<sub>2-8</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>2-8</sub>-Halogenalkoxyalkyl, C<sub>1-4</sub>-Alkylsulfonyl insbesondere Methylsulfonyl, C<sub>1-4</sub>-Halogenalkylsulfonyl, Carboxyl, Carbalkoxy

20

25

insbesondere Methoxycarbonyl, sowie für den Rest  $C_{1-4}$ -Alkoxy-N=CH-, insbesondere  $CH_3-O-N=CH-$ , ferner für Phenyl, Phenyloxy, Thiophenyl die gegebenenfalls durch Halogen oder  $C_{1-4}$ -Alkyl substituiert sein können, sowie für Carbalkoxy mit 2 - 4 C-Atomen, wie Carboxymethoxy,

R steht ferner für Heteroaryl wie Pyridinyl, Pyrimidinyl, Triazinyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Oxadiazolyl, Imidazolyl, Triazolyl, Furanyl, Thiophenyl, die gegebenenfalls ein oder mehrfach gleich oder verschieden durch Halogen insbesondere Chlor,  $C_{1-4}$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl,  $C_{1-4}$ -Alkoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy substituiert sein können.

4. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 in welcher

R für  $C_{2-4}$ -Alkyl sowie für halogen- (insbesondere Fluor oder Chlor) Phenyl oder Phenoxy substituiertes  $C_{1-4}$ -Alkyl oder  $C_{5-6}$ -Cycloalkyl, für gegebenenfalls durch Carboxyl substituiertes  $C_{2-4}$ -Alkenyl ferner für Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor,  $C_{1-4}$ -Alkyl,  $C_{1-4}$ -Alkoxy,  $C_{1-4}$ -Halogenalkoxy,  $C_{1-4}$ -Halogenalkyl,  $NH_2$ ,  $CH_3O-N=CH-$ , oder Nitro substituiert ist, steht.

5. Verbindungen in welcher
- R für Phenyl steht, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Chlor oder Fluor substituiert ist.
- 5 6. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem substituierten Hydroxy-malonsäurediamid der Formel (I).
7. Verwendung von substituierten Hydroxy-malonsäurediamiden der Formel (I) zur Bekämpfung von Schädlingen.
- 10 8. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Hydroxy-malonsäurediamide der Formel (I) auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 15 9. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man substituiertes Hydroxy-malonsäurediamid der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0076957  
Nummer der Anmeldung

EP 82 10 8882

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )														
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 82, Nr. 1, 6. Januar 1975, Seite 179, Nr. 1919m, Columbus, Ohio, USA "Armillariella tabescens. II. Isolation and the structure of armillarisins" & SCI. SIN. 1974, 17(4), 377-382 * Zusammenfassung *	1,3-5	C 07 C 103/16 C 07 C 103/26 C 07 C 103/19 C 07 C 131/00 C 07 D 277/32 A 01 N 37/36 A 01 N 37/44 A 01 N 39/02 A 01 N 43/00														
X	--- JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Band 74, Nr. 4, 27. Februar 1957, Seiten 894-895 R.H. PATTON et al.: "The acid hydrolysis of fluorocarbon carboxylic acid cyanide dimers and the products thereof" * Seiten 894-895 *	1,3,4															
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 59, Nr. 8, 14. Oktober 1963, Spalte 8610a, Columbus, Ohio, USA, OSMAN ACHMATOWICZ et al.: "Monoenic syntheses. I. On monoenophilic reactivity of ethyl mesoxalate" & ROCZNIKI CHEM. 36, 1791-1813 (1962) & CHEMICAL ABSTRACTS, Seventh Collective Index, Bänder 56-65, 1962-1966, Subjects So-Til, Seite 22283S, Spalte 1 * Zusammenfassung *	1,3,4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )  C 07 C 103/00 C 07 C 131/00 C 07 D 277/00 A 01 N 37/00 A 01 N 39/00 A 01 N 43/00														
Y	--- US-A-3 946 074 (W.W. ABRAMITIS) * Ansprüche; Spalte 3 *  --- -/-	1,6-9															
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14-01-1983	Prüfer MOREAU J.M.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0076957  
Nummer der Anmeldung

EP 82 10 8882

Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>2</sup> )
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
Y	EP-A-0 001 450 (HOECHST) * Ansprüche *  -----	1,6-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>2</sup> )
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14-01-1983	Prüfer MOREAU J.M.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			